

Trifluorostyrene sulfonic acid membranesPatent Number: ☒ US4012303

Publication date: 1977-03-15

Inventor(s): D AGOSTINO VINCENT F;; LEE JOSEPH Y;; COOK JR EDWARD H

Applicant(s): HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP

Requested
Patent: ☐ FR2295982Application
Number: US19740535636 19741223Priority Number
(s): US19740535636 19741223IPC
Classification: C25B13/08; H01M8/10EC
Classification: B01D13/04F14, C08F291/00, C08J5/22, C08J5/22B2B2B, C08J7/16, H01M8/10E2Equivalents: ☐ BE836970, BR7508491, ☐ DE2558393, F1753626, ☐ GB1498990,
☐ JP51089881, ☐ NL7514956, NO754348, PL97696B, SE7514517, ☒ US4107005

(ENCLOSED)

Abstract

This disclosure is directed to fluorocarbon polymers, polymeric membranes, and electrochemical cells and processes. The polymers and membranes are produced by radiation techniques to provide improved products. For example, alpha , beta , beta -trifluorostyrene in an inert organic solvent is grafted onto an inert film, such as tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, by irradiation, i.e. with Co-60 gamma radiation at a dose of several Mrad. The grafted film is then sulfonated, preferably in a chlorosulfonic acid bath. The resulting film is useful as a membrane or diaphragm in various electrochemical cells such as chlor-alkali or fuel cells.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 295 982

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 38860

(54) Mémoires à base d'acide trifluorostyrène sulfonique et leur application aux cellules électrochimiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 J 5/18; H 01 M 2/14.

(22) Date de dépôt 18 décembre 1975, à 15 h 25 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 23 décembre 1974, n. 535.636 aux noms de Vincent F. d'Agostino, Joseph Y. Lee et Edward H. Cook, Jr.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 23-7-1976.

(71) Déposant : HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.; résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Le chlore est produit presque exclusivement par des procédés électrolytiques, principalement à partir de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins. Dans l'électrolyse de saumures, le chlore est produit à l'anode, et l'hydrogène, en même temps qu'un hydroxyde de métal alcalin, comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium, à la cathode. Comme les produits de l'anode et de la cathode doivent être maintenus séparés, on a mis au point divers modèles de cellules. Ces modèles ont employé en général un diaphragme, ou une électrode de mercure intermédiaire pour séparer les compartiments de l'anolyte et du catholyte.

Dans le procédé avec diaphragme, la cellule électrolytique est alimentée en continu de saumure qui coule du compartiment anodique à travers un diaphragme d'amiante vers le compartiment du catholyte qui contient, par exemple, une cathode de fer. Pour réduire au minimum la diffusion en retour et la migration, la vitesse de déplacement est toujours maintenue telle qu'une partie du sel seulement soit transformée. Les ions hydrogène se déchargent de la solution à la cathode, formant de l'hydrogène gazeux et laissant des ions hydroxyle. Cette solution du catholyte, qui contient de l'hydroxyde de sodium et du chlorure de sodium non transformé, est évaporée pour obtenir l'hydroxyde de sodium. Pendant l'évaporation, le chlorure de sodium précipite, est séparé, redissous, et renvoyé dans la cellule électrolytique. Le rôle du diaphragme est de maintenir le niveau de concentration de l'alcali, d'empêcher le plus possible la migration des ions hydroxyle par diffusion vers l'anolyte et de maintenir séparés l'hydrogène et le chlore. Le diaphragme doit avoir aussi une résistance électrique minimale.

Dans le procédé à l'électrode de mercure, le cation, après décharge, forme un alliage ou amalgame avec le mercure. L'amalgame coule ou est pompé dans une chambre séparée où on le laisse subir une réaction galvanique, le plus souvent avec l'eau, pour former de l'hydrogène et une solution relativement concentrée d'hydroxyde de sodium ne contenant presque pas de chlorure de sodium.

Le procédé au diaphragme est par nature plus économique que le procédé au mercure, mais du fait que le premier procédé ne fournit pas d'alcali exempt de chlorure, des étapes supplémentaires

de traitement sont nécessaires pour purifier et concentrer l'alcali.

On a proposé de remplacer le diaphragme par une membrane échangeuse d'ion. On a suggéré de nombreux matériaux pour les membranes. Par exemple, des membranes sont décrites dans les brevets E.U.A. 2 636 851, 2 967 807, 3 017 338 et dans les brevets britanniques 1 184 321 et 1 199 952.

De telles membranes sont essentiellement imperméables à une circulation hydraulique. Pendant le fonctionnement, la saumure est introduite dans le compartiment de l'anolyte où le chlore est libéré. Ainsi, dans le cas d'une membrane sélectivement perméable aux cations, les ions sodium sont transportés à travers la membrane dans le compartiment du catholyte. La concentration du caustique relativement pur produit dans le compartiment du catholyte est déterminée par la quantité d'eau ajoutée à ce compartiment en provenance d'une source extérieure, et par migration d'eau, dans la cellule, c'est à dire par osmose et/ou électro-osmose. Bien que le fonctionnement d'une cellule à membrane ait de nombreux avantages théoriques, l'application commerciale à la production de chlore et de caustique en a été empêchée du fait des caractéristiques de fonctionnement souvent aberrantes des cellules. On a rencontré un certain nombre d'inconvénients en utilisant ces membranes, y compris une résistance électrique relativement élevée, une faible sélectivité de perméabilité et une dégradation par oxydation.

Dans les cellules ou piles à combustible du type à membrane, un combustible, comme l'hydrogène ou un matériau qui se décompose en donnant de l'hydrogène, est oxydé dans une zone ou chambre d'oxydation abandonnant des électrons à une anode. Les ions hydrogène formés migrent au moyen d'une résine échangeuse d'ions vers la zone ou chambre de réduction où ils se combinent avec l'oxygène gazeux provenant d'un oxydant réduit à la cathode. De l'eau, qui contient une petite quantité d'un sous-produit peroxyde, est déchargée de la cellule. Ainsi, les équilibres aussi bien de matériau que de charge électrique sont maintenus au fur et à mesure de l'écoulement des électrons de l'anode vers la cathode. Cet écoulement d'électrons peut être utilisé pour fournir une énergie électrique utilisable. De nombreux types de

membranes ont été proposés pour l'emploi dans les cellules à combustibles y compris des polymères d' α, β, β -trifluorostyrène (brevet E.U.A. 3 341 366) et des copolymères de l'acide trifluorovinyl sulfonique (brevet britannique 1 184 321).

5 La présente invention a pour objet de fournir une membrane améliorée sélectivement perméable aux cations pour usage dans les cellules chlore-alcali et les cellules à combustible qui a une faible résistance électrique et une résistance élevée à la migration des hydroxyles. Un autre objet est de fournir une membrane qui
10 est particulièrement résistante à la dégradation par oxydation, particulièrement dans des environnements de chlore et de peroxyde.

La présente invention a également pour objet de fournir des cellules chlore-alcali du type à diaphragme ayant des propriétés électriques améliorées et qui empêchent la contamination du
15 matériau catholytique par le chlore. Et c'est un objet de fournir des cellules à combustibles améliorées du type à membrane d'échangeuse d'ions.

La présente invention a encore pour objet de fournir un procédé nouveau de préparation de membranes et l'emploi de telles
20 membranes dans des cellules électrochimiques. D'autres objets apparaîtront à l'homme de l'art à la lecture de la description détaillée qui suit et des revendications annexes.

La présente invention concerne de nouvelles membranes polymères, le procédé de préparation de ces membranes et leur
25 application dans des cellules électrochimiques comme une cellule chlore-alcali du type à diaphragme et une cellule à combustible du type à échangeur d'ions. On utilise des techniques de radiation pour la polymérisation des monomères perfluoro-oléfiniques, et pour le greffage de tels monomères sur des bases de films pour
30 pouvoir les utiliser dans des cellules électrochimiques.

Les cellules électrochimiques dans lesquelles doit être utilisée la membrane qu'on décrit ici, sont semblables aux cellules antérieurement utilisées, sous réserve des modifications décrites dans le présent mémoire. D'une façon générale on
35 emploie une enceinte qui est divisée en des compartiments de catholyte et d'anolyte par le matériau de la membrane. Dans une cellule chlore-alcali à diaphragme, le compartiment à catholyte contient une cathode appropriée, en général un matériau métalli-

que, comme le fer. Le compartiment à anolyte contient une anode conductrice électrolytiquement active, comme le graphite ou de préférence une anode métallique ayant un substrat de métal valve, comme le titane, portant un revêtement contenant un métal précieux, un oxyde de métal précieux ou un autre matériau électrocatalytiquement actif résistant à la corrosion ou un mélange de ces matériaux. Le compartiment à anolyte est muni d'une sortie pour le chlore gazeux formé, d'une entrée pour la saumure et d'une sortie pour la saumure épuisée. De façon analogue, le compartiment à catholyte présente des sorties pour les produits liquide (caustique) et gazeux (hydrogène) et en général, une entrée par laquelle de l'eau et/ou une solution d'hydroxyde de sodium peut être ajoutée au départ. On peut utiliser aussi des cellules à compartiments multiples, qui ont un ou plusieurs compartiments à tampons, des feuilles poreuses et des membranes cationiques.

En fonctionnement, on fait passer un courant direct entre les électrodes ce qui provoque le dégagement de chlore à l'anode et le transport sélectif d'ions sodium hydratés à travers la membrane vers le compartiment à catholyte où ils se combinent avec les ions hydroxyde formés à la cathode par électrolyse de l'eau.

La membrane perfectionnée de la présente invention est préparée par un procédé qui comporte le greffage par radiation d'un composé vinylique fluoré, comme l' α, β, β -trifluorostyrène (TFS), sur un film polymère inerte, et en sulfonant ensuite la membrane. La préparation de membranes par les techniques de greffage par radiation a l'avantage de permettre d'employer une grande variété de films de base qui peuvent être façonnés pour l'usage final désiré, et la possibilité de greffer sur la base une quantité prédéterminée de groupes fonctionnels. De plus les membranes préparées par la présente technique ne nécessitent pas l'emploi de charges et de plastifiants qui sont utilisés quand on fabrique des membranes à partir de polymères préparés de façon classique, comme le poly- α, β, β -trifluorostyrène. Les membranes faites selon la présente invention sont donc des films entièrement homogènes qui sont directement utilisables dans des cellules électrochimiques.

Le matériau du film de base sur lequel les composés vinyliques de la présente invention peuvent être greffés doit être choisi

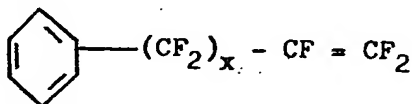
parmi les matériaux de films polymères qui sont résistants à la dégradation par oxydation. Par exemple le greffage peut être effectué sur des films de polymères d'éthylène, de propylène, de tétrafluoroéthylène (TFE), de trifluorochloroéthylène et autres monomères halogénés à insaturation oléfinique ayant de préférence 2 à 3 atomes de carbone et sur des films de copolymères de ces monomères comme des copolymères de tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène (FEP) et de TFE-éthylène. On a trouvé qu'il était préférable d'utiliser des films de base fluorocarbonés plutôt que des films de base hydrocarbonés. De tels films sont quelque peu plus inertes, en particulier dans des conditions de longue durée et dans des conditions extrêmes. Dans de nombreux cas, l'usage final auquel on destine la membrane dictera le choix du film de base. Par exemple, quand la membrane doit être utilisée dans une cellule chlore-alcali, les films de base fluorocarbonés doivent être utilisés, car les autres films seraient dégradés par le chlore qui se produit pendant le fonctionnement de la cellule.

Actuellement, le film de FEP convient pour l'usage commercial; on peut se le procurer facilement dans le commerce sous forme de rouleaux ayant une largeur d'environ 1,20 m, alors que le TFE n'est pas accessible sous cette forme. On peut employer un laminé de films de FEP, de films de TFE, ou une combinaison. Un laminé à trois couches ayant une couche d'un tissu de TFE en sandwich entre deux couches de FEP est un exemple d'un matériau utilisable comme membrane. Il peut aussi être désirable d'utiliser un film supporté. Par exemple le matériau du film peut être supporté et laminé en un tissu polymère, une maille tissée, une feuille perforée ou un support poreux pour obtenir une plus grande résistance mécanique. La description qui suit de l'invention sera illustrée en prenant des films de FEP comme matériau de base.

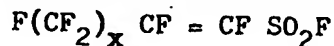
L'épaisseur du film de base pour le greffage n'est pas critique. Cependant, en général, on obtient un pourcentage supérieur de greffe en utilisant un film plus mince dans des conditions analogues. Comme pour le choix du matériau du film, le choix de l'épaisseur du film dépendra de l'usage final de la membrane. La résistance électrique de la membrane finie est généralement plus faible quand on part d'un film plus mince, du fait du plus grand pourcentage de greffe quand on utilise des

films plus minces. Si on obtient des pourcentages de greffe similaires pour des films épais et minces, les résistances de chacun seront alors approximativement égales. Des films de FEP d'une épaisseur de 0,012 à 0,5 mm, de préférence d'environ 0,05 à 0,12 mm donnent des bases de films satisfaisantes pour l'emploi dans les cellules chlore-alcali. Il n'y a pratiquement pas de migration d'hydroxyle du compartiment de catholyte au compartiment d'anolyte quand on utilise un film de 0,12 mm. En général des films ayant une épaisseur allant jusqu'à 0,25 mm peuvent être utilisés dans les cellules à combustible où on a besoin d'une plus grande résistance mécanique ou d'une plus grande résistance à la contre-pression.

Les matériaux monomères à greffer sur le film de base comprennent généralement un ou plusieurs composés vinyliques fluorés comme les monomères perfluoroalcényles aromatiques. Ces monomères peuvent être représentés par la formule générale :



dans laquelle x est un entier de zéro à huit et l'expression $(\text{CF}_2)_x$ comprend des groupes perfluoroalcoyle à chaîne droite et ramifiée. Ce sont des composés dans lesquels toutes les liaisons carbone-hydrogène non aromatiques sont remplacées par des liaisons carbone-fluor. On a trouvé que dans des conditions extrêmes d'oxydation comme on en observe dans les cellules chlore-alcali et dans les cellules à combustible, la dégradation primaire du matériau se produit aux liaisons C-H. Comme les liaisons C-H dans un noyau aromatique sont résistantes à l'oxydation, la présence de portions aromatiques non fluorées dans le monomère ne constitue pas un inconvénient. Les monomères ci-dessus, ou leurs mélanges, peuvent être greffés directement sur le film de base, puis sulfonés, ou bien les monomères peuvent être d'abord sulfonés, puis greffés sur le film de base. Les groupes aromatiques fournissent des sites prêts pour la sulfonation par les procédés décrits plus loin. En variante, on peut employer des monomères fluoroalcényles sulfonés. Ces monomères sont préparés de préférence sous forme sulfonée, puis greffés sur le film de base. Par exemple un ou plusieurs monomères de formule générale :



dans laquelle $(CF_2)_x$ est tel que défini ci-dessus, peuvent être greffés sur un film de base, puis hydrolysés en une forme appropriée (c'est à dire un acide, un sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'amine), cf. brevets E.U.A. 3 041 317, 3 560 568 et 3 624 055.

Les monomères perfluorés ci-dessus peuvent aussi être co-greffés avec d'autres matériaux monomères, tels que ceux qui sont connus comme convenant à la greffe par radiation. Par exemple l' α, β, β -trifluorostyrène peut être co-greffé avec l' α -méthylstyryène sur un film de base, puis sulfoné pour former une membrane utilisable.

Un matériau de départ préférentiel est l' α, β, β -trifluorostyrène (TFS). Ce matériau peut être préparé selon plusieurs procédés bien connus, comme ceux qui sont décrits dans les brevets E.U.A. N° 3 489 807, 3 449 449 et 2 651 627. La présente invention sera illustrée en utilisant ce composé comme monomère.

Il y a lieu de noter qu'un TFS pur n'est pas nécessaire pour ce procédé. Comme le greffage est en général effectué à partir d'une solution en raison de considérations économiques, on peut utiliser le TFS du commerce contenant d'autres substances. Il est nécessaire, cependant, que le solvant soit inerte et ne dissolve pas le film de base. Ceci veut dire que le diluant ne doit pas se polymériser lui-même, ni se copolymériser avec le TFS dans les conditions de radiation de ce procédé, ni affecter de façon contraire la greffe par radiation.

Le procédé général pour la polymérisation par greffe du TFS sur le film de base, utilisé dans les modes de réalisation qui suivent, est le suivant. Le film de base, couvert d'une couche intercalaire de papier et formé en rouleau, est placé dans une enceinte. Une solution de trifluorostyrène dans un solvant approprié est alors ajoutée pour immerger complètement le rouleau de film de base. On purge au vide et à l'azote à plusieurs reprises pour éliminer tout oxygène dissous de la solution et de l'enceinte. L'enceinte, sous une atmosphère d'azote, est fermée. La température est maintenue suffisamment basse pendant ces manipulations pour empêcher une vaporisation du solvant. Le film et la solution de trifluorostyrène, dans l'enceinte fermée, sont irradiés par exemple pendant deux semaines à une dose suffisante, comme indiqué

plus loin. Le film greffé est alors retiré de l'enceinte, puis lavé et séché.

La greffe peut être effectuée en utilisant le TFS soit en masse, soit en solution. En général le solvant doit avoir des propriétés similaires à celles qu'on a décrites ci-dessus pour le diluant du TFS. Le tableau I illustre la greffe de TFS sur un film de FEP à différentes concentrations de TFS. Le pourcentage de greffe est déterminé par la différence entre le poids du film greffé final moins le poids du film de base original, divisé par le poids du film de base original.

TABLEAU I

GREFFE DU TRIFLUOROSTYRENE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS				
Conc. TFS	Benzène	Dose	Dose totale	Greffe %
10%	90%	7236 r/h	2,59 Mrad	1,4
30%	70%	7236 r/h	2,59 Mrad	8,2
50%	50%	7236 r/h	2,59 Mrad	14,3
70%	30%	7236 r/h	2,59 Mrad	24,0

Comme on peut le voir dans le tableau I la quantité greffée augmente avec la concentration du TFS. La quantité greffée pour des membranes utilisables dans des cellules chlore-alcali peut varier dans de larges limites, comme de 3 à 40%, et de préférence d'environ 10 à 30% de TFS greffé. De ce fait, la concentration de TFS dans le processus de greffe doit varier en conséquence. Les membranes destinées à servir dans les cellules à combustibles doivent avoir une résistance plus faible que celles qu'on utilise dans les cellules chlore-alcali. Ceci peut être obtenu en utilisant un pourcentage de greffe supérieur. De préférence de telles membranes auront environ 20% à 50% de TFS greffé. Ceci peut être réalisé avec une plus grande concentration de TFS ou en faisant varier les doses horaires.

Les solvants pour le processus de greffe peuvent être des composés aromatiques ou des composés halogénés. Les solvants préférentiels pour le TFS sont le benzène et le chlorure de méthylène. Ces deux solvants sont inertes et bon marché. Le chlorure de méthylène a l'avantage supplémentaire d'être ininflammable. Les résultats dans ce solvant sont présentés dans le

tableau II.

TABLEAU II

GREFFE DU TRIFLUOROSTYRENE DANS LE CHLORURE DE METHYLENE				
<u>Conc. TFS</u>	<u>MeCl₂</u>	<u>Dose</u>	<u>Dose totale</u>	<u>Greffe %</u>
10%	90%	7163 r/h	2,49 Mrad	2,5
30%	70%	7163 r/h	2,49 Mrad	9,7
50%	50%	7163 r/h	2,49 Mrad	17,6
70%	30%	7163 r/h	2,49 Mrad	27,1

Une comparaison des résultats figurant dans les tableaux I et II indique que l'emploi du chlorure de méthylène comme solvant conduit à un degré de greffe plus élevé que l'emploi du benzène. On peut employer des additifs pour augmenter le taux de greffe, comme l'emploi d'une petite quantité de méthanol avec le benzène.

Comme on le voit d'après les tableaux III et IV, la greffe du TFS sur le film de base dépend de la dose et de la température.

TABLEAU III

GREFFE DU TRIFLUOROSTYRENE SUR UN FILM DE FEP à TEMPERATURE AMBIANTE ET AVEC 60% DE TRIFLUOROSTYRENE EN SOLUTION BENZENIQUE				
<u>Dose</u>	<u>Durée de radiation</u>	<u>Dose totale</u>	<u>Greffe %</u>	
12.606 r/h	51,5 h	0,649 Mrad	3,3	
12.606 r/h	121,8 h	1,535 Mrad	7,2	
12.606 r/h	233,0 h	2,937 Mrad	15,5	
12.606 r/h	344 h	4,33 Mrad	26,1	
12.606 r/h	402 h	5,06 Mrad	29,9	

TABLEAU IV

GREFFE DU TRIFLUOROSTYRENE A DIFFERENTES TEMPERATURES				
<u>Température de greffe</u>	<u>Conc. de TFS dans le Benzène</u>	<u>Dose</u>	<u>Dose totale</u>	<u>Greffe %</u>
- 78°C	25%	7236 r/h	3,11 Mrad	0,7
23°C	25%	7236 r/h	2,96 Mrad	8,3

En général la dose et la température ne sont pas critiques. Il est possible d'utiliser des doses dans l'intervalle d'environ 5 000 r/h à environ 300 000 r/h. De préférence la dose est maintenue au-dessous d'environ 100 000 r/h. Une dose totale trop grande peut provoquer une dégradation du film de base. En général une dose totale dans l'intervalle d'environ 0,1 à 10 Mrad est utilisable, un intervalle d'environ 0,7 à 5 Mrad étant préférable. Des doses horaires plus élevées donnent aussi des pourcentages de greffe plus faibles pour la même dose totale. La température peut aussi varier largement dans l'intervalle de -78°C à 60°C; la température ambiante est préférée pour la commodité des opérations.

Comme indiqué précédemment le TFS peut être greffé sur des films de base en matériaux divers, en plus du film de base en FEP des exemples qui précèdent. Les résultats obtenus avec différents films de base sont indiqués dans le tableau V.

TABLEAU V

GREFFE DU TRIFLUOROSTYRENE SUR D'AUTRES FILMS DE BASE				
Film polymère	Conc. TFS dans le Benzène	Dose	Dose totale	Greffe %
20 Teflon	25%	7236 r/h	2,24 Mrad	6,8
Polyéthylène				
h ^{te} densité	25%	7236 r/h	2,24 Mrad	5,7
Polypropylène	25%	7236 r/h	2,24 Mrad	2,1
25 Laminat de FEP(*)	25%	7236 r/h	2,24 Mrad	6,0

*0,05 mm FEP/0,05 mm verre/0,05 mm FEP

La sulfonation de résine de TFS a déjà été effectuée en dissolvant la résine dans des solvants appropriés avant la sulfonation, cf. brevet E.U.A. 3 341 366. Le présent procédé permet d'effectuer la sulfonation in situ sur la membrane greffée avec des agents de sulfonation appropriés, comme l'acide chlorosulfonique et l'acide fluorosulfonique.

La membrane greffée est d'abord traitée par un solvant approprié pour le TFS, comme le méthanol, le benzène ou le chlorure de méthylène, puis séchée à une température d'environ 50°C à 60°C pendant environ une demi-heure à une heure.

On prépare un bain de sulfonation en dissolvant de 5% à 50% et de préférence environ 30% d'acide chlorosulfonique dans un

solvant halogéné comme le tétrachlorure de carbone. Le solvant ne doit pas être volatil à la température de sulfonation et ne doit pas être sulfonable. En général on utilise les bains d'acide chlorosulfonique à la concentration inférieure quand on désire un produit sulfoné linéaire et les bains à une concentration supérieure sont utilisés quand on désire un produit réticulé. Une température de sulfonation plus élevée provoque également une réticulation.

La membrane est ensuite introduite dans le bain et on la laisse dans le bain. Le film greffé est laissé dans la solution d'acide chlorosulfonique pendant une période de temps appropriée et à température élevée, c'est à dire pendant environ 20 à 60 minutes, ou plus longtemps, à environ 130° à 155°C. Le taux de sulfonation peut être dans l'intervalle d'environ 5% à environ 25% et est déterminé en divisant par le poids du film greffé la différence entre le poids du poids greffé sulfoné et le poids du film greffé. Le film est alors retiré et on le traite dans l'eau bouillante pour transformer les groupes sulfonate en la forme acide. Le film est alors traité par une solution d'hydroxyde de métal alcalin, comme une solution à 4-5% d'hydroxyde de potassium pour obtenir la forme de sel. On a trouvé également qu'un traitement final dans un émulsionnant anionique est désirable pour abaisser la résistance du film.

Les résultats pour diverses durées de séjour du film greffé dans le bain d'acide chlorosulfonique pour une membrane greffée à 17% sont indiqués dans le tableau VI.

TABLEAU VI

SULFONATION D'UN FILM DE FEP DE 5 MIL GREFFE AU TRIFLUOROSTYRENE			
Température	Durée de séjour	Gain de poids %	Résistance électrique dans KOH 40%
130°C	10 minutes	8,3	0,151 ohm/cm ²
140°C	10 minutes	8,5	0,138 ohm/cm ²
	20	7,1	0,087
	30	8,5	0,084
	60	7,8	0,135
	150	7,5	0,171
	300	5,6	0,155
155°C	10 minutes	8,5	0,099

5

30	7,9	0,076
60	7,8	0,082
150	7,1	0,124
300	6,9	0,289

Il a été trouvé qu'au lieu d'avoir une augmentation continue de poids avec un temps et une température croissantes, la sulfonation diminue en général graduellement avec le temps et la température comme il est indiqué dans le tableau VI. La résistance électrique du film, telle que mesurée dans KOH à 40%, passe par un minimum, de sorte que la résistance électrique de la membrane (comme entre 0,03 et 0,3 ohms par centimètre carré) peut être réglée en modifiant la durée de séjour pendant la sulfonation. Cette diminution du poids et le changement de la résistance électrique peut être due à la formation de sulfones.

La diffusion de l'ion hydroxyle à travers la membrane est une autre propriété importante de la membrane, car la membrane doit retarder la diffusion des ions hydroxyle vers l'anode à travers la membrane. Dans les expériences qui suivent la diffusion des ions hydroxyle est mesurée dans une cellule de dialyseur dans laquelle l'un des côtés est rempli de NaOH 2,5 M et l'autre d'eau distillée. La concentration de l'ion OH^- dans le côté à eau distillée est relevée en fonction du temps. L'écoulement de OH^- est calculée d'après la pente de la courbe comme suit :

25

$$J = \frac{c}{t} \frac{V}{A}$$

formule dans laquelle J est l'écoulement de OH^- en moles/cm²-min

$\frac{c}{t}$ est la pente de la courbe du pH en fonction du temps

V est le volume de la demi-cellule en litres

30

A est la surface de la membrane exprimée en cm²

J peut être converti en unités de grammes/cm²-heure en multipliant par un facteur de $2,4 \times 10^3$. La diffusion d'ions OH^- à travers diverses membranes est donnée dans le tableau VII. Les chiffres sont donnés pour des membranes greffées à TFS faites selon la présente invention et des membranes de styrène greffées de façon classique ; le film de base utilisé était du FEP de 0,05 mm.

35

TABLEAU VII

DIFFUSION DE L'ION HYDROXYLE DANS DES MEMBRANES GREFFÉES				
Echantillon	Grefte %	Sulfonation %	Résistance (ohm/cm ²)	Ecoulement de OH ⁻ (Mole/cm ² -min)
TFS	26,0	8,0	0,077	2,5 x 10 ⁻⁶
TFS	32,9	8,8	0,069	2,8 x 10 ⁻⁶
TFS	17,4	7,5	0,825	3,2 x 10 ⁻¹⁰
Styrène	32,0	23,0	0,035	7,2 x 10 ⁻⁶
Styrène	20,0	14,0	0,288	8,4 x 10 ⁻⁷
Styrène	16,0	11,0	0,388	4,9 x 10 ⁻⁷

Du point de vue strict de la diffusion, plus faibles sont les valeurs J, meilleure est la membrane. Toutefois, la valeur plus faible de J provient d'une résistance électrique élevée. Il faut en conséquence choisir un équilibre convenable entre la résistance et l'écoulement selon l'usage final désiré pour la membrane.

La résistance d'une membrane à l'oxydation est une propriété très importante car elle est en relation avec la vie de la cellule. L'essai de sélection choisi pour déterminer la vie relative comporte la dégradation du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion ferreux, telle que décrite par Hodgdon [R.B. Hodgdon, J. Polymer Science, partie A-1, 171 (1968)]. La membrane à essayer est placée dans 50 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 3% contenant 1 ppm d'ion ferreux. Le mélange est maintenu à 70°C pendant 24 heures. La résistance électrique dans KOH à 40% est mesurée avant, "R₀" et après, "R_f", l'essai d'oxydation. La perte de poids dans les conditions de ces essais est aussi mesurée. Les résultats qui figurent dans le tableau VIII se rapportent à des membranes greffées à TFS selon la présente invention et des membranes de styrène greffées de façon classique ; le film de base utilisé était du FEP de 0,05 mm.

TABLEAU VIII

STABILITÉ A L'OXYDATION DE MEMBRANES GREFFÉES					
Echantillon	Grefte %	Sulfonation %	R ₀ (ohm/cm ²)	R _f (ohm/cm ²)	Perte de poids %
TFS	25,6	8,8	0,036	0,605	17,4
TFS	25,6	12,0	0,037	0,435	18,3

	TFS	32,9	8,8	0,078	0,259	9,9
	TFS	32,9	8,8	0,068	0,140	---
	TFS	32,9	8,8	0,070	0,199	---
	Styrène	20,2	14,1	0,031	0,622	24,6
5	Styrène	20,2	14,1	0,036	0,685	---

Comme on peut le voir, la résistance finale des membranes styrène-SO₃H est supérieure à celle des membranes TFS-SO₃H. De plus, la perte de poids de styrène-SO₃H est aussi beaucoup plus élevée dans cet essai très dur. La plupart des membranes TFS-SO₃H ont encore une résistance inférieure à 0,45 ohm/cm² et sont considérées comme utilisables mais les membranes styrène-SO₃H demanderaient une tension trop élevée en fonctionnement.

Les cellules électrolytiques contenant les membranes échangeuses d'ions selon la présente invention peuvent être utilisées pour effectuer la décomposition électrochimique d'un certain nombre de composés ionisables. Des exemples des diverses solutions qui peuvent être électrolysées et les composés produits sont des solutions aqueuses des halogénures de métaux alcalins pour produire des hydroxydes de métaux alcalins et des halogènes, des solutions aqueuses d'HCl pour produire de l'hydrogène et du chlore, des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium pour produire des persulfates, des solutions aqueuses de borax pour produire des perborates, des solutions aqueuses d'hydroxydes de métaux alcalins, en utilisant une cathode d'oxygène, pour produire des peroxydes, etc.. Parmi ces solutions on préfère particulièrement les solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, en particulier de chlorure de sodium, et les solutions aqueuses d'HCl. Typiquement, les solutions de ces composés ionisables sont introduites dans le compartiment anodique de la cellule dans laquelle se produit l'hydrolyse.

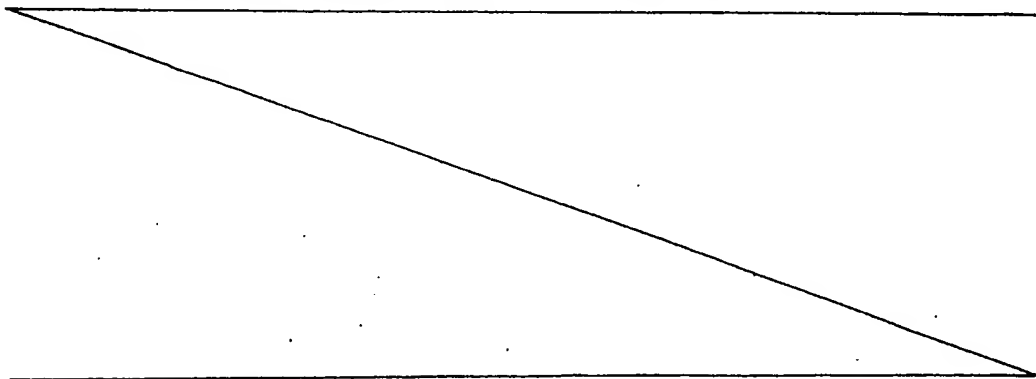
Dans un procédé type, utilisant une saumure de chlorure de sodium comme alimentation dans le compartiment anodique, la solution d'alimentation peut contenir d'environ 200 à 325 g de chlorure de sodium par litre. De préférence la liqueur anolytique a un pH dans l'intervalle d'environ 1 à 5, un pH dans l'intervalle d'environ 2,5 à 4,0 étant particulièrement préféré. Ce pH de la solution anolytique peut être obtenu par addition d'acide chlorhy-

drique à la solution de saumure ajoutée, typiquement en quantités d'environ 2 à 10% en poids. En général, les cellules peuvent fonctionner dans un vaste intervalle de température, par exemple depuis la température ambiante jusqu'au point d'ébullition de l'électrolyte, bien que des températures allant d'environ 65 à 90°C soient préférées. De même, les conditions électriques opératoires peuvent aussi varier dans de larges limites, des tensions de cellule allant d'environ 0,075 à 0,6 amp par centimètre carré étant appropriées. On préfère des concentrations d'hydroxyde de sodium d'environ 24 à 33% en poids. Typiquement l'hydroxyde de sodium obtenu au compartiment cathodique contient moins d'environ 1% en poids de chlorure de sodium tandis que le chlore est produit dans le compartiment anodique avec une efficacité de courant supérieure à environ 95%.

En suivant le mode opératoire ci-dessus, on a essayé dans une cellule à chlore six échantillons de film de FEP greffé à TFS. On a fait bouillir tous les échantillons pendant 15 à 20 minutes avant l'essai. La cellule utilisée était une minicellule de verre standard à deux compartiments fonctionnant à 85-95°C.

L'anolyte circulait avec une saumure acidifiée à un pH de 2,0. Le catholyte était de l'hydroxyde de sodium à 100 g/l.

La résistance de chaque membrane était déterminée en utilisant un pont AC. La tension initiale pour la cellule était déterminée à 0,3 ampère par centimètre carré et 100 g/litre de concentration caustique à 85-95°C. La cellule était mise en fonctionnement et les tensions des cellules déterminées à différents moments et corrigées aux conditions initiales de 100 g/litre d'hydroxyde de sodium et l'augmentation de tension était calculée. Les résultats sont résumés dans le tableau IX.



N°	GREFTE%	TEMPERATURE DE SULFONATION ($^{\circ}\text{C}$)	SULFO-NATIONS %	DUREE DE Sulfonation (Heures) *	RESISTANCE ohm/cm ²	TENSION INITIALE	DUREE DE FONCTIONNEMENT (Heures)	TENSION FINALE	TAUX D'AUCMENTATION mv/hr
----	---------	---	-----------------	---------------------------------	--------------------------------	------------------	----------------------------------	----------------	---------------------------

[illegible]

La "durée de fonctionnement" dans le tableau pour les exemples 1 à 5 était le temps pendant lequel la tension de la cellule était inférieure à 4,5 volts.

Une tension de cellule de 4,5 volts à 0,3 ampère par centimètre carré ne signifie pas nécessairement que la membrane doive être retirée de l'essai. Suivant le coût de l'énergie, des tensions de cellules plus élevées peuvent être économiques. De même une tension de cellule plus faible pourrait être obtenue en diminuant la densité de courant. La sélection de 0,3 ampère par centimètre carré comme densité de courant pour le fonctionnement était utilisée comme une méthode de choix. A des densités de courant inférieures, l'augmentation tension-temps serait plus faible et en conséquence il faudrait prévoir un temps plus long pour que la membrane atteigne une tension de cellule donnée.

Le "taux d'augmentation" de la tension des cellules a été déterminé d'après la portion linéaire de la variation dans la tension de la cellule qui se produit après un taux d'augmentation initialement plus élevé et avant une vive augmentation avant la fin de l'expérience. Par exemple pour les échantillons 3 et 4, les taux d'augmentation initiaux respectifs étaient 0,60 mv/heure et 1,70 mv/heure chacun après environ 135 heures. La figure est une courbe des caractéristiques de tension en fonction de la durée de fonctionnement pour l'échantillon 4.

L'utilisation de la membrane de la présente invention dans des cellules à combustible peut être illustré comme suit. On place la membrane en relation de contact entre deux électrodes de pile à combustible dans une configuration classique de pile à combustible. Les faces des électrodes éloignées de la membrane forment respectivement les côtés de compartiments pour les réactifs et les produits du procédé de pile à combustible, voir par exemple brevet E.U.A. 3 341 366. Les électrodes peuvent être faites de noir de platine avec un liant, par des techniques bien connues de l'homme de l'art. Les électrodes sont liées à la membrane par application d'une température et d'une pression élevée, par exemple 12°C et 31,5 kg/cm². De l'hydrogène gazeux est envoyé à l'anode et de l'oxygène gazeux à la cathode et le courant est retiré de la cellule par des conducteurs fixés aux électrodes.

Les membranes selon la présente invention peuvent aussi être

utilisées pour préparer des membranes échangeuses d'anions. Les procédés pour cela sont analogues à ceux qu'on emploie pour les membranes anioniques classiques à base de styrène tel qu'on les décrit dans la littérature. On peut y parvenir par exemple avec
 5 une membrane greffée au TFS, par la séquence classique d'halométhylation, amination et quaternisation ou par une voie de nitration et réduction.

Outre la technique par radiation pour greffer les monomères perfluorés décrits précédemment, on a trouvé que ces monomères
 10 peuvent être polymérisés par radiation aussi bien en masse qu'en solution. La technique de polymérisation par radiation a, sur la polymérisation catalysée classique (avec des peroxydes ou des persulfates), l'avantage de donner un produit plus pur, c'est à dire exempt de résidus de catalyseurs aussi bien fixés physique-
 15 ment que combinés chimiquement. D'une façon générale, les conditions indiquées ci-dessus pour la greffe peuvent être employées pour la polymérisation et aussi pour la sulfonation. En utilisant une source de cobalt-60 à la température ambiante, on a obtenu les résultats suivants.

20

TABLEAU X

RADIATION POLYMERISATION DU TRIFLUOROSTYRENE PAR RADIATION					
	<u>Conc. TFS</u>	<u>Conc. Benzène</u>	<u>Dose</u>	<u>Dose totale</u>	<u>Rendement en Polymère</u>
25	50%	50%	7236 r/hr	1,98 Mrad	0,6%
	100%	0%	7236 r/hr	1,98 Mrad	1,4%

La présente invention a été décrite avec des modes de
 30 réalisation spécifiques exposés en détail. Des variantes de réalisation apparaîtront à l'homme de l'art à la lecture du présent mémoire, et en conséquence de telles modifications doivent être considérées comme répondant à l'esprit de l'invention telle qu'elle est décrite et revendiquée ici.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Une membrane propre à être utilisée dans des cellules électrochimiques, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- a) un film de base polymère inerte ; et
- 5 b) un α, β, β -trifluorostyrène greffé par irradiation sur ledit film.

2. Une membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit film de base polymère inerte est choisi dans le groupe formé par un film de polypropylène, un film de polyéthylène, un
10 film de polytétrafluoroéthylène, un film de polytrifluorochloroéthylène, un film copolymère de tétrafluoroéthylène et fluoropropylène, un film copolymère de tétrafluoroéthylène et éthylène et des films laminés de ceux-ci.

3. Une membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce
15 que le pourcentage de greffe est dans l'intervalle d'environ 3% à environ 50%.

4. Une membrane selon la revendication 3, caractérisée en ce que le pourcentage de sulfonation est dans l'intervalle d'environ
5% à environ 25%.

20 5. Procédé de polymérisation de trifluorostyrène caractérisé en ce qu'il comprend l' α, β, β -trifluorostyrène.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la dose totale de radiation est la radiation gamma dans l'intervalle d'environ 0,1 Mrad à environ 10 Mrad.

25 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en solution.

8. Procédé de préparation d'une membrane convenant à l'utilisation dans des cellules électrochimiques, caractérisé en ce que :

- a) on formé une solution d' α, β, β -trifluorostyrène dans
30 un solvant organique inerte ;
- b) on place ladite solution en contact avec un film polymère inerte ;

c) on irradie ledit film en contact pour polymériser par greffe ledit trifluorostyrène sur le film ;

- 35 d) on enlève l'excès de solution dudit film ; et
- e) on sulfone ledit film greffé.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite irradiation est faite par une radiation gamma à une dose

totale de radiation d'environ 0,1 à environ 10,0 Mrad.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe formé par les composés aromatiques et les composés halogénés.

5 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe formé par le benzène et le chlorure de méthylène.

12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'irradiation est effectuée à une température dans l'intervalle
10 d'environ -78°C à environ 60°C.

13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'opération de sulfonation est effectuée en :

a) formant une solution d'un acide halosulfonique d'une concentration dans l'intervalle d'environ 5% à environ 50% ; et

15 b) immergeant ledit film greffé dans ladite solution.

14. Procédé de greffe d'un monomère vinylique perfluoré sur un film polymère inerte, caractérisé en ce que :

a) on place le monomère vinylique perfluoré en contact avec le film polymère inerte,

20 b) on irradie le film en contact, avec une radiation gamma à une dose totale de radiation d'environ 0,1 à environ 10,0 Mrad.

15. Une membrane convenant à l'utilisation dans une cellule électrochimique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

a) un film polymère inerte

25 b) un monomère vinylique perfluoré greffé par irradiation sur ledit film, et

c) un groupe échangeur d'ion pendant sur ledit monomère vinylique.

16. Une cellule électrolytique chlore-alkali comportant une
30 anode, une cathode et une membrane échangeuse d'ions située entre elles, caractérisée en ce que la membrane est un composé vinylique perfluoré, polymérisé par greffe et sulfoné, sur un film polymère inerte.

17. Une cellule électrolytique chlore-alkali selon la
35 revendication 16, caractérisée en ce que le composé vinylique fluoré comprend de l' α, β, β -trifluorostyrène.

18. Une cellule électrolytique selon la revendication 16, caractérisée en ce que la membrane échangeuse d'ions a une

résistance dans l'intervalle d'environ 0,03 à 0,3 ohm par centimètre carré.

19. Une cellule chlore-alcali selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit film polymère inerte est un polymère ou un copolymère d'un monomère non saturé à insaturation oléfinique halogéné ayant deux à trois atomes de carbone.

20. Une cellule chlore-alcali selon la revendication 19, caractérisée en ce que le pourcentage de greffe est dans l'intervalle d'environ 3% à environ 50%.

21. Une cellule chlore-alcali selon la revendication 20, caractérisée en ce que le pourcentage de sulfonation est dans l'intervalle d'environ 5% à environ 25%.

22. Une cellule électrolytique chlore-alcali selon la revendication 16, caractérisée en ce que le film polymère inerte comprend trois couches, à savoir une couche centrale comprenant du polytétrafluoroéthylène et deux couches externes comprenant un copolymère tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène.

23. Une cellule à combustible du type à membrane ayant une membrane échangeuse d'ions avec des faces opposées, une première et une seconde électrode montées de façon adjacente aux faces opposées et des moyens pour fournir un combustible à la première électrode et un oxydant à la seconde électrode, caractérisée en ce que la membrane échangeuse d'ions est un composé vinylique fluoré polymérisé greffé sur un film polymère inerte.

24. Une cellule à combustible selon la revendication 23, caractérisée en ce que le composé vinylique fluoré comporte de 1' α, β, β -trifluorostyrène.

25. Procédé pour la décomposition électrochimique d'une solution aqueuse d'un composé chimique ionisable caractérisé en ce qu'on introduit une solution aqueuse du composé chimique ionisable dans le compartiment anodique d'une cellule électrolytique, on introduit une seconde solution aqueuse dans le compartiment cathodique de la cellule électrolytique, lesdits compartiments anodique et cathodique étant séparés par du trifluorostyrène greffé sur un film perfluorocarboné polymère et on effectue la décomposition électrolytique de la solution dudit composé ionisable en faisant passer un courant électrique entre l'anode et la cathode de ladite cellule.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que ledit composé chimique ionisable est le chlorure de sodium.

